EINIGE UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

Milchzucker, Galactose und Maltose und ihre Ammoniakverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

hochlöblichen philosophischen Facultät der Universität Basel

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

F. H. VAN LEENT.

Technolog.

Adjunct-Chemiker der königlich niederländischen Marine.

geboren im HAAG.

HAAG
MOUTON & Co.
1894.

EINIGE UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

Milchzucker, Galactose und Maltose und ihre Ammoniakverbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

hochlöblichen philosophischen Facultät der Universität Basel

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

F. H. VAN LEENT.

Technolog.

Adjunct-Chemiker der königlich niederländischen Marine.

geboren im HAAG.

HAAG.
MOUTON & Co.
1894.

MEINEN ELTERN

IN VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0021

VORWORT.

Die vorliegende Untersuchungen sind durch eine Arbeit von Lobry de Bruyn und Franchimont über die Bildung des Glycosamins veranlasst worden. Da über die directe Bildung der Ammoniakderivate aus Kohlenhydraten noch nichts publiziert war, so erschien es wünschenswert auch andere Zuckerarten in dieser Hinsicht zu prüfen. Von selbst kam ich dann dazu auch andere ihrer Eigenschaften in Betracht zu ziehen. Die Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Marine in Amsterdam ausgeführt worden und bilden einen Teil aus einer vollständigeren Abhandlung, welche demnächst von Lobry de Bruyn und mir in anderer Form im Rec. d. Tr. Ch. d. Pays-Bas herausgegeben werden soll.

An dieser Stelle erfülle ich auch die angenehme Pflicht Herrn Dr. C. A. Lobry de Bruyn, Chemiker der Marine, für das Interesse an meinen Untersuchungen und für die freundliche Gewährung der erforderlichen litterarischen Hülfsmittel meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Milchzucker.

In den letzten zwei Dezennien sind die Kohlenhydrate von vielen Forschern in Bezug auf ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften eingehender untersucht als es je der Fall gewesen ist.

Es sind vor Allem die Untersuchungen und die Synthesen der Kohlenhydrate von E. Fischer, welche die Thätigkeit von mehreren Chemikern in diese Richtung gelenkt haben In etwas älteren Angaben ist aber doch Manches noch zu finden, was einen Anfangspunkt bilden kann für weitere Untersuchungen, denn es giebt sehr viele Arbeiten, welche angefangen, aber später nicht oder nur wenig wieder aufgenommen worden sind. Der Milchzucker eignet sich vorzüglich zu einem solchen Studium, denn es zeigen das Hydrat und die Anhydride interessante Unterschiede.

Die erste Modifikation des Milchzuckers entsteht, indem er bei 130° entwässert ein Anhydrid zurücklässt, welches gleich nach dem Auflösen Birotation,

nach 24 Stunden die normale Drehung zeigt ($[\alpha]_D$ = + 55,1° (auf Anhydrid berechnet). Dieses Anhydrid ist amorph und hygroskopisch. O. Erdmann berichtet über ein zweites Anhydrid (Ber. XIII pag. 2180) welches er durch Eindampfen einer wässerigen Lösung von Milchzucker unter Sieden erhalten hat und giebt für $[\alpha]_D$ + 39,5°.

Wird die wässerige Lösung auf dem Wasserbade eingedampft dann hinterbleibt, nach Schmöger, ebenfalls ein Anhydrid welches verminderte Drehung zeigt, (Ber. XIII pag. 1915). Genaue Zahlen giebt der Verfasser hierfür zwar nicht an, aber er sagt: sie sollte $^5/_8$ der Normale und nach 24 Stunden dazu heraufgekommen sein. In siedendem Wasser aufgelöst tritt bei Milchzucker weder Birotation, noch die Verminderte auf. Schmöger nennt die von Erdmann und ihm entdeckte Eigenschaft *Halbrotation*. Bei 130° geht der halbrotierende Milchzucker nicht in die birotierende Modifikation über. Dieses Anhydrid löste sich viel rascher und in grösseren Quantitäten in Wasser als das erstere. Aus der Lösung schieden sich allmählich Krystalle von gewöhnlichem Milchzucker aus.

Die von Erdmann erhaltene Drehung 39,5° ist allerdings noch nicht $^5/_8$ von 55,1° = 34,5°, aber alle Angaben stimmen mit den von Schmöger gegebenen überein. Eine niedrigere Drehung als 39,5° scheint

Erdmann nicht erhalten zu haben. Dampft man kleine Quantitäten Milchzuckerlösung in Berührung mit porösen Körpern ein, dann soll eine sofort normal drehende Modifikation (55,1°) des Anhydrids entstehen (Schmöger, Ber. XIV pag. 2121).

Vor einigen Jahren berichteten Schulze und Tollens (Ann. Chem. 271 pag. 49), dass die Bi- resp. Halbrotation der Zuckerarten auf Zusatz von Ammoniak verschwindet. Viel Ammoniak verringert die Drehung stark, und sie geht nach Verlauf einiger Tagen noch mehr zurück, wahrscheinlich durch Entstehung chemischer Verbindungen. Dieselben versuchten auch eine Konzentration des Ammoniaks zu finden, welche gerade die normale Drehung hervorruft und bestimmten diese auf 0,1%. Die Drehung wird aber noch stark beeinträchtigt von 0,01% und erst bei 0,001% Ammoniak ist kein Einfluss mehr wahrzunehmen. In ihrer Tabelle geben die Verfasser an, dass die Drehung des halbrotierenden Anhydrides welches sie von Schmöger erhielten, 37,02° beträgt. Auch Schmöger scheint es desshalb nicht gelungen zu sein, die theoretische Zahl (34,5°) zu erhalten. (Beilaüfig sei hier bemerkt, dass viele Zahlen der Drehung in dieser Tabelle um etwas zu niedrig angegeben werden, wie zum Beispiel die der Galactose, welche hier auf 79,32° notiert ist, während von Lippmann sie auf 81,5° stellt. Es dürfte

also auch die Schmögersche Zahl für Milchzucker etwas zu niedrig sein und mit der von Erdmann erhaltenen übereinstimmen).

Die Anhydride des Milchzuckers.

Modifikation α.

Wie schon erwähnt, entsteht durch Erhitzen auf 125—130° ein Anhydrid des Milchzuckers. Dasselbe ist nicht krystallisiert und zeigt nach dem Auflösen in Wasser Birotation, also nach einem 24 stündigen Stehen der Lösung, die normale Drehung. Beim Uebergiessen mit Wasser bildet der nicht sofort gelöste Teil durch Bindung von Wasser eine ziemlich harte Kruste, die sich nur langsam auflöst. Erst wenn das Anhydrid dem Einflusse der ziemlich feuchten Luft ausgesetzt wird, zieht es seine fünf Prozent Wasser wieder an unter Rückbildung des Hydrats: 0,685 Gr. Milchzuckerhydrat verloren auf 130° erhitzt 0,035 Gr. Wasser = 5,1%. Gewicht des Uhrglases mit Anhydrid 8,540 Gr. An der Luft vermehrt sich dieses Gewicht zu 8,560 Gr. und bleibt darauf konstant. Stellt man nun das

Glas unter eine umgekehrte, schiefgestellte Krystallisierschale neben etwas Wasser, dann befindet das Anhydrid sich in mit Wasserdampf mehr gesättigter Luft. Nach vier Tagen war das Gewicht dann auf 8,575 Gr. gekommen und hatte das Anhydrid also 0,035 Gr. Wasser, das heisst der verlorene Anteil, wieder aufgenommen. Bei längerem Stehen veränderte sich diese Zahl nicht mehr.

Auch mit Methylalkohol ist diese Modifikation im Stande eine Verbindung zu bilden. Mit dem absoluten Methylalkohol übergossen, bildet es schon nach einigen Tagen eine harte Kruste von undeutlich krystallinischer Struktur. Dieselbe wurde zwischen Fliesspapier scharf abgepresst und im Ofen getrocknet:

2,063 Gr. verloren 0,412 Gr. = 20% Methylalkohol. Auch im Exsiccator über Schwefelsäure geht aller Methylalkohol weg: 1,170 Gr. verloren 0,233 Gr. = 20% Diese beiden Bestimmungen sind mit Präparaten verschiedener Bereitung ausgeführt. Zwar ist die gefundene Zahl zu hoch. Solches rührt aber von mechanisch anhaftendem, durch Pressen nicht zu entfernendem Methylalkohol her. Denn wird Milchzuckerhydrat feingepulvert mit Methylalkohol benetzt und in ähnlicher Weise abgepresst, dann hinterbleiben noch 4—5% Methylalkohol in dem Kuchen. Eine Verbindung $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}\ (CH_3\ OH)_2$ (= 406) erfordert

15,8% Methylalkohol. Nach Abzug des anhaftenden Alkohols kommt man also wirklich zu einem solchen Gehalt.

Modifikation β.

Durch Zusammenbringen von Milchzuckerhydrat mit absolutem Methylalkohol wird ebenfalls ein Anhydrid gebildet. Durch Stehen bei der gewöhnlichen Temperatur geht die Wasserentziehung langsam, bei dem Siedepunkte des Alkohols viel schneller von statten. Bei 130° verliert eine so erhaltene Quantität nicht an Gewicht; es hat sich also ein Anhydrid gebildet. Im Gegensatz zu der vorigen Modifikation α. ist diese krystallinisch. Sie löst sich nur äusserst langsam in Wasser, da sich eine sehr feste Kruste von Hydrat auf dem Boden des Gefässes bildet so dass die ganze Auflösung zwei Stunden in Anspruch nimmt. Auch beim Verreiben mit Wasser in einem Mörser löst die Masse sich noch langsam. Die Lösung zeigt ebenfalls Birotation ($[\alpha]_D = 87°$, nach 24 Stunden 55°). An der Luft zieht dieses Anhydrid kein Wasser an, wie das Vorige, solches muss dem verschiedenen physikalischen Zustande in dem es sich befindet, zugeschrieben werden. Abgewogen 0,735 Gr. Anhydrid. Dieses Gewicht bleibt bei ziemlich feuchter Atmosphäre konstant, während verschiedener

Tagen. Erst beim Stellen in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum zog das krystallinische Anhydrid Wasser an, bis zu 0,034 Gr. = 4,5%. Weiter ging die Aufnahme nicht. Die Löslichkeit in absolutem Methylalkohol ist bei der gewöhnlichen Temperatur sehr gering. Sie beträgt nur 0,12 Teilen auf 100. Es bildet sich kein Methylat.

Modifikation γ.

Erdmann und Schmöger geben an, dass eine halbrotierende Modifikation entsteht beim Eindampfen von Milchzuckerlösung über freiem Feuer oder in einer Platinschale auf dem Wasserbade. Dasselbe soll flott sieden.

Nach Angabe in Ber. XIII pag. 1915 löste ich 2 Gr. Milchzuckerhydrat unter gelindem Erwärmen in 10 cc. Wasser und dampfte dann schnell ab. Die 2 Gramm verloren hierbei 0,095 Gr. an Gewicht d. i. 4,75%.

Mit Wasser zusammengebracht löste die Substanz sich rasch. Auf 25 cc. angefüllt *) und nach 10 Minuten im 20 c M. Rohr beobachtet, zeigte sich die Drehung 7° 23′; $[\alpha]_D$ berechnet sich hieraus auf 48,7° (als Anhydrid).

*) Eine solche Lösung von 2,5 oder 1 Gr. in einem Volum von 25 cc. bezeichne ich im Verlaufe dieser Abhandlung als 10, 4, etc. prozentig.

Der Versuch wurde mehrere Male in ähnlicher Weise wiederholt, aber niemals wurde der theoretische Wert erhalten, sondern stets kamen Zahlen von 44—49° zum Vorschein. Den nächsten Tag war die Drehung immer normal (55°) geworden. Das nachträgliche Erhitzen auf 130° im Ofen hat keinen Einfluss auf das Resultat. Ausserdem zeigten die Versuche, dass durch das Abdampfen auf dem Wasserbade schon fasst alles Wasser ausgetrieben wird z. B. 3 Gr. Milchzucker hatten nach dem Verdunsten unter Rühren 0,146 Gr. verloren also 4,9% (statt 5% theoretisch). Zu 25 cc. gelöst im 20 c.M. Rohr 10° 30' $[\alpha]_D$ also 46°.

Ich versuchte jetzt durch Abänderungen in dem Verfahren, mich der zu berechnenden Zahl mehr zu nähern. Erstens wandte ich gleiche Teile einer gekochten, also normal drehenden 10% Lösung von Milchzucker an und zwar in Schalen von verschiedenem Material, in der Absicht zu erfahren, ob vielleicht die Beschaffenheit der Verdampfungsoberfläche einen Einfluss ausüben könnte. Er wurden je 25 cc. der Lösung abgemessen und ich erhielt die folgenden Zahlen für die Polarisation, nach Verdampfen unter Rühren und Nachtrocknen auf 100°. Die Beobachtung geschah innerhalb 10 Minuten:

Nickelschale	7° 48′	$[\alpha]_D$	= 41°
Flache Platinschale	8° 56′	»	= 46,8°
Porzellanschale	8° 46′	»	= 46,2°

zu 25 cc. gelöst und Rohr von 20 cM. Die $[\alpha]_D$ ist für Anhydrid berechnet. Die Nickelschale hatte die grösste Oberfläche. Dann folgte die Porzellan- und zuletzt die Platinschale. Alle standen zugleich auf demselben Wasserbade. Das Material hatte also keinen erheblichen Einfluss. Es wurde jetzt ermittelt, in welcher Weise die Grösse der Oberfläche und die Verdampfungsgeschwindigkeit das Resultat beeinflussen. Die Verdunstung geschah in einer sehr flachen Aluminiumschale auf flott siedendem Wasserbade und ohne Rühren; $[\alpha]_D$ ergab sich dann 56,4°. Derselbe Versuch aber mit wenig siedendem Wasserbade gab ein Anhydrid dessen 10% Lösung im 20 cM. Rohr 11° 50′ drehte, $[\alpha]_D$ also 59,2°,

3 Gramm. Milchzucker gelöst und in 10 Minuten auf heftig siedendem Wasserbade unter Rühren trocken gedampft; der Rest zu 25 cc. gelöst drehte im 20 cM. Rohr 9° 54′ oder $[\alpha]_D$ = 49,5°. Auf einem kaum siedenden Wasserbade langsam eingedampft, entsteht eine Masse, welche noch Milchzuckerhydrat enthält. Die Geschwindigkeit der Verdunstung und die Quantität des anwesenden Milchzuckers, also die Dicke der Schicht sind von grossem Einflusse auf die Drehung

Weiter wird gezeigt dass bei dünner Schicht ein anderes Anhydrid entsteht, wie schon aus der Untersuchung des Productes aus der flachen Schale hervorgeht. Nach Erdmanns Verfahren d. h. Einkochen der Milchzuckerlösung findet sich die geringste Rotation vor. Eine Menge Milchzucker wird in Wasser gelöst und in einer Platinschale, welche auf einem Chlorcalciumbade von etwa 135° schwimmt, eingekocht unter gutem Rühren. Diese Arbeitsweise ist dem Erhitzen über freiem Feuer vorzuziehen weil letzteres Anlass zur Gelbfärbung an den Wänden des Gefässes giebt. Das Anhydrid wird im Trockenschranke nachgetrocknet und zeigt dann ein $[\alpha]_D = 39°$. Dasselbe löst sich rasch und leicht in Wasser, auch ziemlich gut in 50-prozentigem Methylalkohol, zu etwa 4 Gramm in 100 cc. Aus dieser Flüssigkeit setzt sich nach und nach das Hydrat ab (0,776 Gr. der lufttrocknen Krystalle verloren auf 130° 0,039 Gr. Wasser = 5%). Die 2 prozentige Lösung in diesem Alkohol zeigte im 50 cM. Rohr eine Drehung von 3° 42′, nach einem Tage 5° 18′. Die spezifische Drehung nimmt also gleich, wie in wässeriger Lösung zu n. l. von 37°—53°. In 100 Teile absoluten Methylalkohol werden bei 21° 0,183 Teile aufgenommen, also mehr als von β. Die Substanz ist krystallisiert, denn die Partikelchen zeigen Färbungen im polarisierten Lichte.

Das Anhydrid γ entsteht ebenfalls, wenn Milchzuckerhydrat ($\pm$ 15 Gr.) mit absolutem Methylalkohol, der mit einer kleinen Quantität methylalkoholischem Ammoniak versetzt ist, während 4—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht wird. Auf 250 cc. Alkohol ist 5 cc. einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Methylalkohol zuzusetzen Das Anhydrid ist nach sorgfältigem Auswaschen völlig frei von Ammoniak und zeigt $[\alpha]_D = 38{,}5^0$, den nächsten Tag $55{,}2^0$. Bei der weiter zu beschreibenden Bereitung von Lactoseammoniak wird aus dem ungelösten Milchzuckerhydrat von dem methylalkoholischen Ammoniak ebenfalls dieses Anhydrid gebildet, oder es krystallisiert aus der ammoniakalischen Flüssigkeit aus. Dasselbe hat dann immer einen Ammoniakgehalt und ist hiervon nicht zu befreien. Nach den Untersuchungen von Schulze und Tollens zeigt also die Lösung direkt die normale Drehung und ist hier wohl kein normal rotierender Zucker vorhanden, da die sehr leichte Löslichkeit des Anhydrides γ sich hier zurückfindet.

Modifikation δ.

Dass auch die Dauer der Erhitzens und die Dicke der Schicht Einfluss haben können, erwähnt Schmöger (Ber. XXV pag. 1455). Dieser Autor erhitzt die Lösung von Milchzucker bis zum vollständigen Trocknen auf

einem lebhaft siedenden Wasserbade, was 12 Stunden und länger dauert und enthält dann Anhydride mit schwacher Birotation, eventuell mit konstanter Drehung.

Auch meine Versuche haben dasselbe Resultat geliefert wie Schmögers Bestimmungen. Eine kleine Menge Milchzuckerlösung in ganz dünner Schicht auf dem Wasserbade eingedampft, liefert ein Anhydrid, das schwache Birotation besitzt ($[\alpha]_D = 62{,}6^0$). Ich dachte daran dass vielleicht eine höhere Temperatur des Bades auch andere Drehungen hervorrufen würde und verdampfte darum Portionen von je 0,7 Gr. Milchzucker in 7 cc. Wasser gelöst, wie bei der Ausführung des Erdmann'schen Versuches auf einem Chlorcalciumbade bei steigenden Temperaturen. Es wurde aber immer fast dieselbe Drehung erhalten

Temp. des Bades.	Drehung im 10 cM. Rohr.	$[\alpha]_D$ als Anhydrid.
105°	4° 8′	62,2°
112°	4° 12′	63,1°
120°	4° 10′	62,7°
140°	4° 6′	61,7°

Eine 10% Lösung welche $\pm$ 2 Gr. Milchzucker enthält, auf dem Wasserbade in einer sehr flachen Aluminiumschale in ganz dünner Schicht eingedampft lieferte ein Anhydrid dessen Drehung in 10% Lösung im 10 cM. Rohr 6° 8′ betrug $[\alpha]_D = 61{,}3^0$. Der Wasserverlust auf dem Wasserbade ist 4,7—4,9%. Wie

Schmöger bemerkt ist das Aussehen ein anderes wie bei dem halbrotierenden Anhydride. Der Rand insbesondere der Anhydridkruste zeigt eine schöne moiréähnliche Krystallisation, welche bei der Modifikation γ fehlt. In stärkerer Schicht mit 2 bis 3 Gr. Milchzucker entsteht immer die halbrotierende Art, welche aber immer mit etwas von dem Anhydride δ gemischt sein mag, weil hier niemals $[\alpha]_D = 39^0$ erhalten wird. Das Anhydrid lässt sich aus siedendem 95% Methylalkohol umkrystallisieren und besteht dann aus feinen Nadeln deren 5% Lösung im 10 cM. Rohr 3^0 18′ dreht; $[\alpha]_D$ ist also 66^0. Die Löslichkeit in diesem siedenden verdünnten Alkohol ist beträchtlich grösser als bei den anderen Anhydriden. Ohne Zweifel liegt hier also eine schwach birotierende Modifikation des Anhydrids vor.

Ammoniakderivat des Milchzuckers.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Kohlenhydrate ist bis jetzt noch wenig untersucht.

Wohl entstehen nach Thenard durch Erhitzen mit

wässerigem Ammoniak (Compt. rend. 52 pag. 444) braune amorphe Produkte, welche Stickstoff enthalten, aber Vieles ist hierüber nicht publiziert. Bei ihren Untersuchungen über die Acetate der d. Glycose haben aber Lobry de Bruyn und Franchimont (Rec. des Tr. Ch. des Pays Bas XI pag. 106) durch directe Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniak auf diese Acetate und später ebenfalls auf das Glycosehydrat ein stickstoffhaltiges krystallisiertes Derivat erhalten.

Trockenes Ammoniakgas hat bei der gewöhnlichen Temperatur keinen Einfluss auf das Milchzuckerhydrat oder seine Anhydride.

In konzentriertem wässerigem Ammoniak geht die spezifische Drehung in fünf Tagen von 48,3° zu 30° hinab. Die Lösung färbt sich aber bald rot und allmählich braun. Die ammoniakalische Flüssigkeit in viel Alkohol unter stetem Rühren eingetropft giebt das Hydrat teilweise als Sirup, der im Exsiccator bald fest wird, zurück. Später krystallisiert noch mehr Hydrat aus.

In bei 17° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak löst sich das Milchzuckerhydrat in ziemlich grosser Quantität, bis zu 9,5 Gr. auf 50 cc. Ammoniakflüssigkeit. Wird die Lösung sofort gut von der Luft abgeschlossen und ruhig hingestellt, dann bleibt sie

längere Zeit (10—14 Tage) vollkommen klar, anderenfalls setzt sich meistens schon nach 1—2 Tagen das Anhydrid γ ab. Eine 8% Lösung zeigte frisch bereitet im 20 cM. Rohr 7° 22′; nach achtzehn Tagen hatte sich noch nichts abgesetzt, und war die Drehung auf 5° 42′ zurückgegangen.

Aus den Flüssigkeiten, die nötigenfalls von abgesetztem Anhydrid abgegossen sind, oder aus denen sich nichts ausgeschieden hat, setzt sich nach 11—18 Tagen, je nach ihrer Konzentration eine Krystallisation ab von zu Warzen vereinigten kleinen Nadeln. Dieselben wurden aus der Lösung genommen, mit Methylalkohol abgewaschen und im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Wie die unten angeführten Analysen beweisen, ist dies aber keine gute Behandlungsweise, da die Verbindung sich ziemlich leicht zersetzt. Dieselbe bildet eine Addition von Ammoniak an Milchzucker unter Austritt des Hydratwassers und wäre als *Lactoseammoniak* zu benennen.

Elementaranalysen:

I Abgewogen 0,2786 Gr.

Gefunden CO_2 0,4182 Gr. = 40,9% C.

H_2O 0,1710 » = 6,8% H.

II Abgewogen 0,3060 Gr.

Gefunden CO_2 0,4576 Gr. = 40,8% C.

H_2O 0,2042 » = 7,3% H.

Berechnet für C_{12} H_{22} O_{11} (NH_3) = 359.
40,1% C und 7% H.

Diese beiden Analysen waren ausgeführt worden sobald das Präparat trocken war. Mit Bereitungen, welche längere Zeit in Stöpselflaschen oder im Exsiccator aufbewahrt waren, erhielt ich Werte, welche weniger gut mit der berechneten Zahl übereinstimmen.

III Abgewogen 0,3238 Gr.
Gefunden CO_2 0,4944 Gr. = 41,6% C.
H_2O 0,1902 » = 6,5% H.

IV Abgewogen 0,2676 Gr.
Gefunden CO_2 0,4162 Gr. = 42,6% C.
H_2O 0,1664 Gr. = 6,9% H.

V. Abgewogen 0,2848 Gr.
Gefunden CO_2 0,4290 Gr. = 41,1% C.
H_2O 0,1788 » = 7% H.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach Kjeldahl oder durch Sieden mit zehntelnormaler Schwefelsäure am Rückflusskühler. Der Luft ausgesetzt, verliert die Verbindung fortwährend Ammoniak, ebenso in trocknem Zustande über Schwefelsäure. In der Flasche in der sie aufbewahrt wird, entwickelt sich auch bald Ammoniakgeruch. Beim Trocknen über Schwefelsäure ist also mit dem Methylalkohol ein Teil des Ammoniaks entwichen. Ich versuchte darum, die nasse Krystalle in einem Strom von trocknem Ammo-

niakgas bei 40—50° von Alkohol zu befreien, aber erhielt dann immer zu hohe Zahlen von 4,3—4,7% Stickstoff. Da die Verbindung hartnäckig etwa 3% Methylalkohol zurückhält, welcher erst bei längerer Lagerung im Exsiccator oder Erwärmung auf 100° entweicht, so dürfte dieser Alkohol noch etwas Ammoniak festgehalten haben. Ich trocknete darauf die Krystalle in einer Ammoniakatmosphäre über Stückchen Kali, dann zur Entfernung des anhaftenden Ammoniaks einen Tag über Schwefelsäure und erhielt sodann:

Abgewogen 0,6618 Gr.

Gekocht met 50 cc. Schwefelsaüre, zurück mit 33,3 cc. Lauge (= 32,7 cc. Säure) = 17,3 cc. à 1,43 mg N. pro cc. = 3,74% N. (Berechnet 3,9% N.)

Nach Kjeldahl fand ich in einem anderen Präparate 3,5% N. Durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure noch 3,1, 3,4 und 3,6% N, je nachdem das Lactoseammoniak länger oder kürzer aufbewahrt war.

Verdünnte Säure spaltet also schon das Ammoniak aus der Verbinding ab.

Die Zahlen dieser Analysen stimmen allerdings nicht recht schön mit den berechneten Werten. Die Ursache ist dass die Verbindung ziemlich zersetzlich ist, immer etwas Methylalkohol zurückhält und nicht umkrystallisiert werden kann, also nicht ganz rein zur Analyse kam.

Die wässerige Lösung des Lactoseammoniaks riecht bald nach Ammoniak. Wird dieselbe gekocht, dann geht etwa die Hälfte des Ammoniaks im Destillate über und es bilden sich zugleich braune huminartige Stoffe. Der trockne Rest giebt an verdünntem Methylalkohol diese Bestandteile ab und zeigt sich nach dem Umkrystallisieren als reiner Milchzucker. Dieselbe Ammoniakabspaltung findet statt, wenn eine wässerige Lösung im Vakuum oder an der Luft verdampft wird. Das Auflösen und Eindampfen soll einige Male wiederholt werden um reinen Milchzucker zu erhalten. Eine 10% Lösung von Lactoseammoniak hat eine $[\alpha]_D = 39{,}5^0$. Diese Drehung ändert sich auch nach Verlauf von drei Wochen nicht Die Flüssigkeit fängt dann an sich zu färben. Eine mit genug Schwefelsäure zur Bindung des Ammoniaks versetzte Lösung dreht anfangs unverändert. Nach Verlauf von zehn Tagen geht durch die fortschreitende Zersetzung die Drehung zu der des Milchzuckers hinauf. Eine mit Lackmus blau gefärbte Lösung wird schon nach Zusatz von 5 cc. $^1/_{10}$ N. Schwefelsäure violett-rot. Nach einiger Zeit, im Anfang etwa zehn Minuten, ist die Farbe zufolge einer Abspaltung von Ammoniak wieder blau. Sodann setzte ich wieder 5 cc. Säure zu und wartete bis zur Herstellung der blauen Farbe. Dies geschieht aber immer langsamer und es gelingt nicht bei der

gewöhnlichen Temperatur oder bei gelinder Erwärmung bis zu 40—50° die ganze erforderte Säuremenge zuzusetzen. Bei geringem Säureüberschuss erreicht die Reaction also ihren Endpunkt nicht.

Es ist mir auch nicht gelungen Salze dieser Verbin dung zu erhalten. Das Lactoseammoniak wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, sofort mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Oxalsäure versetzt und soviel Alkohol zugefügt, bis eben noch kein Niederschlag entstand. Nach einiger Zeit zeigten sich wohlausgebildete Krystalle, die Substanz enthielt Oxalsäure und Ammoniak neben Milchzucker. Der erst auskrystallisierende Teil enthielt 28,5% Oxalsäure und 2,6% Stickstoff. Aus der Mutterlauge entstanden allmählich Produkte mit weniger Stickstoffgehalt. Andere Versuche gaben ebenfalls sehr auseinander liegende Werte. Mikroskopisch zeigten die Krystalle genau das Bild von denen, welche erhalten wurden aus einer auf gleiche Weise bereiteten Lösung von Milchzucker mit Oxalsäure und Ammoniak. Auch diese Krystallisationen erwiesen sich oxalsäure- und ammoniak-haltig. Wegen der Löslichkeit des Zuckers konnten die Krystalle nicht durch Waschen mit Wasser von der anhaftenden Verunreinigung befreit werden. Aus allen hier entwickelten Eigenschaften geht hervor, dass das Lactoseammoniak keine, oder nur eine sehr schwache

Base ist, vielmehr in seinem Charakter an das Aldehydammoniak erinnert. Die Molekülargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in wässeriger Lösung deutet auch darauf hin, dass eine teilweise Zersetzung stattfindet.

Abgewogen.	Gr. Wasser.	Erniedrigung.	Molek. Gew.
0,4144	92,5	0,037°	224
0,4612	92,5	0,035°	264
0,4076	85	0,043°	207
0,4866	85	0,049°	219
0,4414	85	0,048°	202
0,4456	85	0,046°	213

Das Molekülargewicht berechnet sich auf 359. In verdünnter Lösung ist die Verbindung also grössenteils zersetzt.

Die Anhydride des Milchzuckers lösen sich auch in methylalkoholischem Ammoniak, aber in viel geringerem Masse als das Hydrat. Von γ entsteht eine etwa 4 prozentige Lösung. Aus allen Anhydriden entsteht nach etwa sechs Wochen das Lactoseammoniak.

Galactose.

Zur Darstellung der Galactose kocht von Fudakowski (Ber. IX pag. 42) die Milchzuckerlösung mit ziemlich viel Schwefelsäure (1 T. Säure auf 5 T. Lösung und 2 Vol. Wasser) während einer Stunde, bis eine braungefärbte Flüssigkeit entstanden ist. Dieselbe wird dann mit Calciumcarbonat und etwas Baryt neutralisiert, mit Kohlensäure von Alkali befreit und zum Sirup eingedampft. Dieser giebt nach Vermischung mit Alkohol zuerst eine Krystallisation von Galactose; aus der Mutterlange präzipitiert absoluter Alkohol dann die Glycose.

Kent und Tollens erhitzen im Wasserbade mit verdünnter Salzsäure während 4,5 Stunden und neutralisieren dann mit Silbercarbonat (Ann. Chem. 227 pag. 221). Die Autore geben alle an, dass so ein Sirup erhalten wird, der erst nach längerer Zeit, oft nach monatelangem Stehen, zu krystallisieren anfängt.

Zur Hydrolysierung des Milchzuckers genügt aber eine viel geringere Säuremenge. Dies hat den Vorteil, dass nur ein geringer Teil des Zuckers weiter zersetzt wird, und nur hellbraun gefärbte Sirupe erhalten werden. Zur Bereitung kochte ich 350 Gr. Milchzucker

in 1,5 Liter Wasser gelöst mit 10 cc. Schwefelsäure von 1,8 s. G. während 4 Stunden am Rückflusskühler. Die Drehung war alsdann 32° 30′ im 20 cM. Rohr. Nach weiterem einstündigem Sieden war die Drehung 32° 42′. Es genügen also vier bis fünf Stunden zur vollständigen Hydrolysierung. Die Lösung welche nur gelb gefärbt war, wurde mit Baryumcarbonat neutralisiert, mit etwas Blutkohle erwärmt, filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade so weit möglich eingeengt.

Der erhaltene, hellbraune Sirup wurde sodann mit dem 3—4 fachen Volumen Methylalkohol vermischt und gab nach einigen Tagen eine reichliche Krystallisation von Galactose, welche an der Luftpumpe abfiltriert und mit Methylalkohol von der Mutterlauge befreit wurde. Das erhaltene Produkt ist schneeweiss und besteht aus reiner Galactose. Es wurde so leicht in verhältnissmässig kurzer Zeit die Hälfte der theoretischen Ausbeute an reiner Galactose gewonnen. In der angegebenen Weise bereitete ich 700 Gramm.

Die Birotation der Galactose nimmt schnell ab in wässeriger Lösung. Pasteur giebt an, dass $[\alpha]_D$ in einer frisch bereiteten Lösung zwischen 130° und 140° liegt. Von Lippmann findet die konstante Drehung auf 81,5°. Die untenstehende Tabelle giebt die Drehungsverminderung von 5 Gr. Galactose zu 50 cc. bei 15° gelöst und beobachtet im 20 cM. Rohr:

	α	$[\alpha]_D$
15 Min. nach dem die Lösung angefangen	+ 25° 38′	128,2°
nach weitere 5 Minuten	25° 4′	125,4°
33 »	22° 52′	114,4°
1 Stunde	21° 40′	108,4°
3 Stunden	18° 22′	91,9°
5 »	17° 12′	86°
24 »	16° 8′	80,7°

2 Gr. Galactose innerhalb 5 Minuten zu 50 cc. bei 15° gelöst und polarisiert im 50 cM. Rohr 27° 22′ oder $[\alpha]_D = 136{,}85°$.

Ammoniakderivate der Galactose.

I. Galactosaminammoniak.

Trocknes Ammoniakgas ist ohne Einwirkung auf die Galactose. In wässerig ammoniakalischer Lösung geht die spezifische Drehung von anfangs 71,7° in vier Wochen bis 51,4° zurück und bleibt dann konstant.

In gesättigtem, methylalkoholischem Ammoniak entsteht höchstens eine 7% Lösung. Die zurückgelassene Galactose ist unverändert geblieben. Nach einigen Tagen setzen sich Krystalle ab, die langsam

heranwachsen. Es sind kleine zu Warzen vereinigte Nadeln die nach etwa 16 Tagen aus der Flüssigkeit genommen, mit ammoniakhaltigem Methylalkohol gewaschen und über Schwefelsäure oder Kalistückchen getrocknet wurden. Die trocknen Krystalle zerfliessen an der Luft durch Wasseranziehung; die wässerige Lösung riecht stark nach Ammoniak und das Produkt ist, ähnlich dem Lactoseammoniak, sehr zersetzlich. Gerade wie dieses spaltet die Galactoseverbindung beim Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure Ammoniak ab und richtige Analysenzahlen wurden nur erhalten beim Trocknen in einer Ammoniakatmosphäre bei 40—50° oder über festem Kali.

Die bei den Analysen erhaltenen Zahlen deuten darauf hin, dass das Galactosemolekül zwei Moleküle Ammoniak gebunden hat unter Austritt eines Moleküls Wasser. Es berechnet sich also die Zusammensetzung für eine Verbindung $C_6\ H_{10}\ O_5\ (NH_3)_2 = 196$ auf:

$$C = 36{,}7\%$$
$$H = 8{,}1\%$$
$$N = 14{,}3\%$$

Der Stickstoff lässt sich sowohl nach Kjeldahl als durch Sieden mit verdünnter Schwefelsäure bestimmen: Abgewogen 0,3442 Gr. von bei 40—45° im Ammoniakstrome getrocknetem Galactosaminammoniak, gekocht mit titrierter Schwefelsäure. 51,1 cc. Säure

— 17,7 cc. Lauge = 33,4 cc. à 1,43 mg N = 13,9% N.

Ueber Kali in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet und über Schwefelsäure von anhaftendem Ammoniak befreit:

Abgewogen 0,4786 Gr., mit Säure gekocht. 50 cc. Säure — 18,4 cc. Lauge = 31,6 cc. à 1,43 mg N = 13,9% N.

Ein Teil desselben Präparates, schnell über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, liefert wirklich weniger Stickstoff n. l. 13,5%.

In länger aufbewahrten Präparaten wurde nach Kjeldahl 12,3 und 12,1% N. gefunden. Weitere Bestimmungen mit verdünnter Säure führten alle zu 12,5—12,9% N. Die Elementaranalyse einer richtig behandelten Portion zeigte die folgende Zahlen:

		Berechnet
Abgewogen 0,2856 Gr.		
Gefunden CO_2 0,3854 Gr.	= 36,8% C.	36,7%
H_2O 0,2120 »	= 8,2% H.	8,1%

Von älteren Präparaten:

Abgewogen 0,3144 Gr.

Gefunden CO_2 0,4340 Gr. = 37,6% C.

H_2O 0,2350 » = 8,5% H.

Abgewogen 0,3286 Gr.

Kohlenstoffbestimmung verloren gegangen.

H_2O 0,2408 Gr. = 8,1% H.

Die Stickstoffbestimnung ist indess hier nur massgebend, da ein geringer Verlust an Ammoniak sich

nur wenig auf den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff gelten lässt. Wie schon erwähnt, zersetzt sich dieses Ammoniakderivat sehr leicht mit Wasser. Eine Lösung, für sich oder im Vakuum wiederholt eingedampft, hinterlässt einen Sirup, aus welchem Methylalkohol die gewöhnliche Galactose abscheidet. Auch war es wie bei dem Milchzucker nicht möglich, ein oxalsäures Salz zu erhalten. Die konzentrierte wässerige Lösung, mit alkoholischer Oxalsäure zusammengebracht, scheidet nur saures Ammoniumoxalat ab, während hier der Zucker gelöst bleibt. Mit Wasser gekocht geht der grösste Teil des Ammoniaks in das Destillat über, während in dem Kolben eine braune Flüssigkeit hinterbleibt. Direkt in Wasser aufgelöst, ist die Verbindung nicht zu titrieren. Ein Teil des Ammoniaks wird abgespalten, und es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der nur durch Wegnahme des Ammoniaks verbrochen wird. Die rötliche Farbe des Lackmus bei Saürezusatz ändert sich dann auch allmählich wieder in blau um.

Die Drehung des Galactosaminammoniaks geht in Wasser langsam zurück. Anfangs betrug die Drehung von 3,207 Gr. gelöst zu 25 cc. im 10 cM. Rohr 11° 12′, nach zwei Tagen 7° 58′ und veränderte dann nicht mehr; $[\alpha]_D$ ist also von 87,3° auf 62,5° gekommen.

Wichtiger ist die Beobachtung in saurer Lösung:

1,5 Gr. wurde mit 15 cc. N. Schwefelsäure auf 25 cc. gebracht und im 20 cM. Rohr polarisiert. Die Rotation ging von 7° 56′ in einer Woche bis 8° 54′ aufwärts und blieb hierauf konstant. Aus dieser letzten Zahl berechnet sich $[\alpha]_D = 74{,}2°$. Da aber 196 Gr. der neuen Verbindung mit 180 Gr. Galactose stimmen, so findet sich hieraus für den zurückgebildeten Zucker 80,6°, das ist die Zahl für Galactose. Dieses Galactosaminammoniak hat also in Gegenwart eines geringen Säureüberschusses all sein Ammoniak verloren und verhält sich, die übrigen Reactionen auch in Betracht genommen, wie ein Aldehydammoniak. Bei 113—115° schmilzt die Substanz unter Gasentwickelung und Braunfärbung.

Die Molekülargewichtsbestimmung geschah in wässeriger Lösung durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung.

Abgewogen.	Gr. Wasser.	Erniedrigung.	Molek. Gew.
0,5098	83,3	0,097°	117
0,5434	83,3	0,145°	83

Die berechnete Zahl ist 196; es hat das Galactosaminammoniak sich also grössenteils gespalten. Für diese Bestimmungen wurde die über Kali in der Ammoniakatmosphäre und nachher über Schwefelsäure getrocknete Verbindung verwendet.

II. Galactosamin.

Nachdem die Ausscheidung der Verbindung mit zwei Atomen Stickstoff einige Zeit vor sich gegangen ist, treten in der Flüssigkeit andere Krystalle auf. Dieselben sind beträchtlich länger als die erst entstandenen und bilden Büschel von um einen Punkt gruppierten seidenglänzenden Nadeln. Aus der Lösung genommen und mit verdünntem methylalkoholischem Ammoniak abgewaschen, behalten die Krystalle über Schwefelsäure getrocknet ihren Glanz. Es war also zu erwarten, dass sie beständiger sein würden als die erstgenannte Verbindung. Auch hier lässt sich der Stickstoff nach Kjeldahl oder mit verdünnter Säure bestimmen.

I. Nach Kjeldahl. Abgewogen 0,5370 Gr. In der Vorlage 50,4 cc. Säure. Zurück mit 21,7 cc. Lauge (= 21,4 cc. Säure) = 29 cc. à 1,43 mg N. = 7,7 % N.

II. Abgewogen 0,4510 Gr. gekocht mit 50 cc. Säure = 25,7 cc. Lauge (= 25,3 cc. Säure) = 24,7 cc. à 1,43 mg N. = 7,8 % N.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Zahlen:

Abgewogen 0,2760 Gr.

Gefunden CO_2 0,4096 Gr. = 40,5 % C.

H_2O 0,1826 Gr. = 7,4 % H.

Die Formel $C_6 H_{10} O_5 (NH_3)$ = 179 giebt die Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
C	40,2%	40,5%
H	7,3 „	7,4 „
N	7,8 „	7,8 und 7,7%

Diese Zahlen stimmen mit denen, welche Lobry de Bruyn und Franchimont für das Glycosamin gefunden haben; es liegt hier also eine analoge Verbindung der Galactose vor, welche mit nur einem Molekül Ammoniak unter Austritt eines Moleküles Wasser gebildet ist. Ebensowenig wie die Vorigen bildet diese Substanz Salze. Beim Versuche mit alkoholischer Oxalsäure scheidet sich auch saures Ammoniumoxalat ab. In 10% Lösung geht die spezifische Drehung nach Verlaufe von drei Wochen von 64,3° zu 58,3° zurück. In saurer Lösung geht die Zersetzung rascher; 2,5 Gr. mit 12,5 cc. N. Schwefelsäure zu 50 cc. gelöst und im 20 cM. Rohr polarisiert gaben frisch bereitet 6° 6′ oder $[\alpha]_D = 61°$. Nach acht Tagen 7° 46′ oder $[\alpha]_D = 77{,}7°$ Langsam kommt also auch diese Drehung auf die der Galactose zurück.

Die Verbindung ist nur wenig hygroskopisch; auch riecht ihre wässerige Auflösung nicht nach Ammoniak. Die Krystalle können über Schwefelsäure getrocknet werden und ändern dann ihre Zusammensetzung nicht. Aus siedendem 80% Methylalkohol kann das Galactosamin ohne Zersetzung zu erleiden umkrystallisiert

werden; für die Analyse ist dies aber nicht nötig, da der Körper sich sofort rein abscheidet.

Das Ammoniak wird aber auch hier ganz abgespalten, wenn es beim Entstehen sofort gebunden wird. Eine Lösung von 0,5 Gr. wurde mit Lackmus blau gefärbt und so viel titrierte Säure zugefügt, bis die Farbe rötlich war. Anfangs kam die blaue Farbe innerhalb zehn Minuten zurück und es wurde wieder Säure zugesetzt. Dann verlangsamte sich die Reaction, aber es konnte doch im Verlaufe eines Tages die ganze erforderte Säuremenge (27,5 cc) beigefügt werden.

Die Molekülargewichtsbestimmung deutet auf eine nur geringe Zersetzung:

Abgewogen	Gr. Wasser.	Erniedrigung.	Molek. Gew.
0.5536	82,3	0,077	161.
0,5262	82,3	0,072	163.

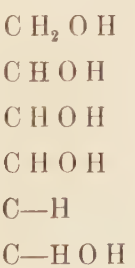
Der berechnete Wert ist 179.

Die Verbindung schmilzt bei 141° unter starker Braunfärbung.

Da sich die Nadeln mit einem Atom Stickstoff immer bilden nachdem die Ausscheidung des Galactosaminammoniaks beinahe beendet ist, so lag der Gedanke nahe, dass das ausgetretene Wasser den Eintritt eines zweiten Moleküls Ammoniak verhindere. Auch die leichte Zersetzbarkeit der Bi-ammoniakver-

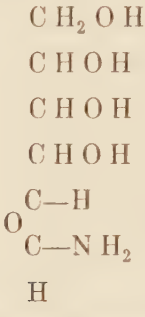
bindung führte zu dieser Vermutung. Ich versuchte daher, durch Zusetzen von Wasser zu der frisch bereiteten Lösung von Galactose in methylalkoholischem Ammoniak nur das zweite Produkt zu erhalten. Schon nach einer Beifügung von 6 cc. Wasser zu 30 Gramm Galactose in 0,5 Liter Ammoniak bildet sich wenig von der ersten Substanz, und sehr bald treten nur die Nadeln der zweiten auf. Bei der Vermischung eines Galactosesirups, welchen man durch Lösung von 15 Gr. Galactose in 20 cc. heissem Wasser erhält, mit etwa 250 cc. methylalkoholischem Ammoniak, scheidet sich nach etwa zehn Tagen von selbst, oder nach Einwerfen einiger Krystalle, nur die Verbindung mit einem Atom Stickstoff ab.

Stellt man sich die Konstitution der Galactose wie ein inneres Anhydrid vor oder wie ein Aldehyd, dann lässt sich vielleicht auch etwas über die Struktur der erwähnten Verbindungen sagen. Wird z. B. eine ähnliche Formel angenommen:



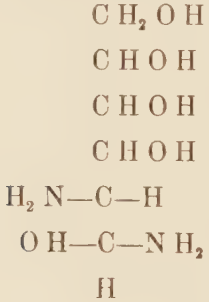
dann konnte durch Substitution der Hydroxylgruppe

Ammoniak in die Verbindung treten und ein Körper von dieser Struktur entstehen.



Auch kann sich dieser Körper durch Addition von Ammoniak an die Aldehydgruppe unter Austritt von Wasser bilden.

Bei weiterer Bindung von Ammoniak:



Maltose. *)

Maltoseanhydrid.

Die Maltose enthält ebenso wie der Milchzucker ein Molekül Krystallwasser und da letzterer bei dem Verlust dieses Wassers zur Bildung verschiedener Anhydride Anlass giebt, so war es von Interesse zu untersuchen, ob vielleicht von der Maltose auch Anhydridmodificationen bestehen.

In der Litteratur wird nur über ein Anhydrid berichtet, dasselbe entsteht durch Erhitzen auf 100° im Vakuum.

Das Malthosehydrat zeigt gleich nach der Lösung eine geringere Drehung als nach 24 Stunden; $[\alpha]_D$ ging von 114.3° bis 130° hinauf. (Auf Anhydrid berechnet 136,5°).

Bei 100° entweicht unter dem Drucke der Luft das Hydratwasser nicht, wohl wenn im Vakuum erhitzt wird. Ich benutzte dazu einen Apparat aus zwei Kölbchen bestehend, deren Hälse in den Enden eines gebogenen Rohres eingeschliffen waren.

*) Diese Untersuchungen über Maltose sind schon teilweise von Herrn Lobry de Bruyn und mir veröffentlicht im Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas XIII pag. 218. Da dieselben aber im Anschlusse zum Milchzucker verrichtet sind, möchten sie hier auch erwähnt werden.

Das Rohr hatte einen seitlichen Tubus mit Hahn zum Evakuieren. In dem einen Kölbchen, welches in einem Oelbade erhitzt wurde, befand sich der Zucker; in dem anderen Phosphorpentoxyd.

Zum Versuche wurde 5 Gr. trockne Maltose angewandt. Nach einer 8-stündigen Erhitzung, wovon zuletzt auf 114°, hatte der Zucker 0,224 Gr. Wasser verloren = 4,5%. Das Anhydrid bildet dann eine zusammengefrittete, glasähnliche Masse, die sehr hygroskopisch ist. Eine 10% Lösung drehte im 10 cM. Rohr 14°4′ $[\alpha]_D$ = 140,7°. Nach 24 Stunden 13°46′ $[\alpha]_D$ = 137,7°. Das Anhydrid ist also im Gegensatz zu dem Hydrate etwas birotierend. Im Trockenschrank auf 130—135° erhitzt, schmilzt die Maltose und verliert dann auch ihre fünf Prozent Wasser; 2, 617 Gr. verloren 0,130 Gr. = 4,9%. Der Rückstand, zu 25 cc. gelöst, drehte sofort wahrgenommen 13°30′, nach 24 Stunden 13°12′; $[\alpha]_D$ berechnet sich hieraus auf 135,7°—132°.

In einer Platinschale im Chlorcalciumbade eingekocht hinterlässt die Lösung ebenfalls das geschmolzene Anhydrid. Die spezifische Drehung hiervon ging von 135° auf 131° zurück.

In siedendem absolutem Alkohol löst die Maltose sich ziemlich gut. Beim Bekühlen setzt sich hieraus ein Präzipitat ab, welches aus kleinen Kugeln besteht,

die erst bei 300 maliger Vergrösserung gut zu sehen sind. Dieses Präparat wurde gesammelt und drei Tage im Vakuum getrocknet. Die Drehung in 10% Lösung im 10 cM. Rohr erwies sich dann als 13° 24′, nach einem Tage 12° 56′ oder $[\alpha]_D = 134° — 129{,}3°$. Dieses Anhydrid hält aber immer etwas Alkohol zurück, welcher nur bei 100° ausgetrieben wird.

Alle diese Anhydridformen zeigen also annäherend gleiche optische Eigenschaften. An der Luft zerfliessen sie alle zu einem klaren Sirup, der nach einigen Tagen anfängt undurchscheinend zu werden und schliesslich ganz in Maltosehydrat zurückgewandelt ist. Die Gewichtszunahme ist anfangs mehr als zur Bildung von Hydrat Wasser erfordert ist. Nach dem Krystallisieren verdunstet dieser Ueberschuss, und ist die bleibende Gewichtszunahme nur die nötige Menge Wasser. Aus allen entsteht auch dasselbe Phenylmaltosazon welches langsam erhitzt, bei 190—192° schmilzt. Die Maltose giebt nach diesen Weisen behandelt nur eine Anhydridform. Die Zahlen weichen unter einander und von der Berechneten etwas ab, die Maltose stand mir anch nicht völlig rein zur Verfügung und färbte sich bei den Erhitzungsversuchen immer etwas braungelb. Ich bemerke noch dass die Eigenschaffen des Maltoseanhydrids, was das Drehungvermögen und die Hygroskopizität betrifft, übereinkommen, mit denen der Iso-

maltose (Scheibler und Mittelmeier, Ber. 23, 3075; E. Fischer, Ber. 23, 3687; Lintner und Düll, Z. f. angew. Chemie 1892. 263). Das Osazon aber des Anhydrids schmilzt bei ± 192°, das Isomaltosazon bei ± 150°.

Maltosamin.

In methylalkoholischem Ammoniak löst sich das Maltosehydrat sehr stark auf. Die Lösung wird allmählich dunkel gefärbt und erst nach mehreren Wochen setzt sich langsam das Maltosamin in braun gefärbte Krusten ab. In aethylalkoholischem Ammoniak finden diese unangenehmen Nebenerscheinungen nur in geringem Masse statt. Oft scheidet das Maltosamin sich in der Gestalt einer halben Kugel hieraus ab. Nach Kjeldahl wurde die folgende Zahl für den Stickstoffgehalt gefunden:

Abgewogen 0,5024 Gr; 50 cc. Säure in der Vorlage — 37,3 cc. Lauge (= 36,7 cc. Säure) = 13,3 cc. à 1,43 mg N = 3,8% N

Mit verdünnter Säure erhielt ich noch 3,9% N in einem anderen Präparate. Die Verbindung kann aus heissem 80% Methylalkohol umkrystallisiert werden und erscheint dann in der Gestalt kleiner Nadeln, welche ebenfalls 3,9% N enthalten. Sie ist auch so beständig, dass sie im Exsiccator getrocknet werden kann. Auch das Maltosamin wird von alkoholischer

Oxalsäure zersetzt, es krystallisiert aus der Flüssigkeit nur saures Ammoniumoxalat aus. Die Elementaranalyse der umkrystallisierten Substanz ergab:
Abgewogen: 0,1046 Gr.
Gefunden CO_2 0,1628 Gr. = 42,5% C.
H_2O 0,0690 » = 7,3% H.

Aus der Konstitution $C_{12}H_{20}O_{10}(NH_3) = (341)$ berechnet sich:

C	42,2%	Gefunden:	42,5%
H	6,8 »		7,3 »
N	4,1 »		3,9 »

Andere Elementaranalysen, mit nicht umkrystallisierter Substanz ausgeführt, gaben C 41,8 und 42,8% H 7,1%

Während der Milchzucker also eine Addition mit Ammoniak angeht, tritt aus der Maltose, wie bei der Galactose und der Glycose, auch noch ein Molekül Wasser aus.

INHALT.

Seite.

Vorwort 5

Milchzucker 7

Die Anhydride des Milchzuckers.

Modifikation α 10

Modifikation β 12

Modifikation γ 13

Modifikation δ 17

Ammoniakderivat des Milchzuckers 19

Galactose 27

Ammoniakderivate der Galactose.

I. Galactosaminammoniak 29

II. Galactosamin. 34

Maltose.

Maltoseanhydrid 39

Maltosamin 42